

com. US 5,637, 222

28



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Off nl gungsschrift**
⑩ **DE 195 01 325 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 07 C 57/04
C 07 C 57/07

②① Aktenzeichen: 195 01 325.5
②② Anmeldetag: 18. 1. 95
④③ Offenlegungstag: 25. 7. 96

DE 195 01 325 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Herbst, Holger, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Nestler,
Gerhard, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Hammon,
Ulrich, Dr., 68165 Mannheim, DE

⑤④ Verfahren der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure enthaltenden Gemisch

⑤⑦ Ein Verfahren der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure enthaltenden Gemisch, bei dem man die (Meth)acrylsäure oberhalb der Stelle, bei der das die (Meth)acrylsäure enthaltende Flüssigkeitsgemisch in die Rektifikationskolonne eintritt, aus der Rektifikationskolonne entnimmt und an wenigstens einer Stelle der Rektifikationskolonne die in derselben absteigende Rücklaufflüssigkeit aus der Rektifikationskolonne herausführt, darin enthaltene oligo- und/oder polymerisierte (Meth)acrylsäure abtrennt und anschließend die Rücklaufflüssigkeit wieder in die Rektifikationskolonne zurückführt.

DE 195 01 325 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 96 602 030/61

8/28

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure enthaltenden Gemisch, bei dem die (Meth)acrylsäure oberhalb der Stelle, bei der das die (Meth)acrylsäure enthaltende Flüssigkeitsgemisch in die Rektifikationskolonne eintritt, aus der Rektifikationskolonne entnommen wird.

(Meth)acrylsäure wird als verkürzte Schreibweise verwendet und steht für Acrylsäure oder Methacrylsäure.

(Meth)acrylsäure, entweder für sich oder in Form ihrer Ester, ist insbesondere zur Herstellung von Polymerisaten für die verschiedensten Anwendungsgebiete, z. B. Verwendung als Klebstoffe, von Bedeutung.

Unter anderem ist (Meth)acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Alkanen, Alkanolen, Alkenen oder Alkenalen erhältlich, die 3 bzw. 4 C-Atome enthalten. Besonders vorteilhaft ist (Meth)acrylsäure z. B. durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen, Acrolein, tert.-Butanol, iso-Buten, iso-Butan, iso-Butyraldehyd oder Methacrolein erhältlich.

Als Ausgangsverbindungen sind aber auch solche denkbar, aus welchen sich die eigentliche C₃-/C₄-Ausgangsverbindung während der Gasphasenoxidation erst intermediär bildet. Beispielfhaft genannt sei der Methyl-ether des tert.-Butanols.

Dabei werden diese Ausgangsgase, in der Regel mit inerten Gasen wie Stickstoff, CO₂, gesättigten Kohlenwasserstoffen und/oder Wasserdampf verdünnt, im Gemisch mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen (üblicherweise 200 bis 400°C) sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über Übergangsmetallische (z. B. Mo, V, W und/oder Fe enthaltende) Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in die (Meth)acrylsäure umgewandelt (vgl. z. B. DE-A 44 05 059, EP-A 253 409, EP-A 92 097, DE-A 44 31 957 und DE-A 44 31 949).

Aufgrund zahlreicher im Verlauf der katalytischen Gasphasenoxidation erfolgender Parallel- und Folgereaktionen sowie aufgrund der mitzuverwendenden inerten Verdünnungsgase wird bei der katalytischen Gasphasenoxidation jedoch keine reine (Meth)acrylsäure sondern ein Reaktionsgemisch erhalten, das im wesentlichen (Meth)acrylsäure, die inerten Verdünnungsgase und Nebenprodukte enthält, aus welchem die (Meth)acrylsäure abgetrennt werden muß.

Neben von (Meth)acrylsäure vergleichsweise einfach zu entfernenden und bei Folgeverwendungen der (Meth)acrylsäure weniger störenden Nebenprodukten wie z. B. Essigsäure, enthält das Reaktionsgasgemisch insbesondere auch mit (Meth)acrylsäure eng verwandte und daher von (Meth)acrylsäure schwer abtrennbare niedere Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Methacrolein, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Benzaldehyd, Furfural und Crotonaldehyd sowie zusätzlich gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid (bezogen auf die im Reaktionsgasgemisch enthaltene Menge an (Meth)acrylsäure beträgt die Gesamtmenge dieser, bei Folgeverwendungen häufig erheblich störenden, Nebenkomponenten in der Regel ≤ 2 Gew.-%).

Üblicherweise erfolgt die Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch über extraktive und rektifikative Trennverfahren, wobei die (Meth)acrylsäure bei letzteren in der Regel oberhalb der Stelle, bei der das die (Meth)acrylsäure enthaltende Gemisch in die Rektifikationskolonne eintritt, aus der Rektifikationskolonne entnommen wird (z. B. über

Kopfentnahme oder durch Seitenabzug).

Die DE-A 44 36 243 betrifft z. B. ein Verfahren zur Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation durch Gegenstromabsorption mit einer hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit, bei dem man das Reaktionsgasgemisch in einer Absorptionskolonne zu der absteigenden hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit im Gegenstrom führt, dem in der Absorptionskolonne in natürlicher Weise erfolgenden Absorptionsprozeß einen Rektifikationsprozeß überlagert, indem man der Absorptionskolonne eine über ihre, aufgrund ihres Kontaktes mit der Umgebungstemperatur erfolgende, natürliche Energieabgabe hinausgehende Energiemenge entzieht, und aus dem (Meth)acrylsäure und das Absorptionsmittel (Absorbens) als Hauptbestandteile sowie niedere Aldehyde und gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid als Nebenbestandteile enthaltenden Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne (Absorbat) die (Meth)acrylsäure rektifikativ über Seitenabzug (oberhalb der Zufuhrstelle in die Rektifikationskolonne) abtrennt. Die dabei erhältliche (Meth)acrylsäure wird als Roh-(Meth)acrylsäure bezeichnet. Sie weist in der Regel eine Reinheit > 98 Gew.-% auf, wobei sich die Verunreinigungen insbesondere aus den benannten niederen Aldehyden und gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid rekrutieren, wohingegen die Trennung der (Meth)acrylsäure von der hochsiedenden inerten organischen Absorptionsflüssigkeit im wesentlichen quantitativ erfolgt ist.

Als hochsiedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit (Absorbens) faßt die DE-A 44 36 243 dabei alle diejenigen Flüssigkeiten zusammen, deren Siedetemperatur bei Normaldruck (1 atm) oberhalb der Siedetemperatur der (Meth)acrylsäure liegt und die zu wenigstens 70 Gew.-% aus solchen Molekülen bestehen, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten und somit beispielsweise nicht in der Lage sind, Wasserstoffbrücken zu bilden.

Aus der DE-PS 21 36 396 und der DE-A 43 08 087 ist ebenfalls bekannt, Acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation von Propylen und/oder Acrolein durch Gegenstromabsorption mit einer hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit abzutrennen. Das Verfahren wird im wesentlichen so durchgeführt, daß man das Reaktionsgasgemisch in einer konventionellen Absorptionskolonne zu der absteigenden Absorptionsflüssigkeit im Gegenstrom führt, danach in einer Desorptionskolonne aus dem im wesentlichen aus Acrylsäure, dem Absorptionsmittel und Nebenkomponenten zusammengesetzten Flüssigkeitsablauf der Absorptionskolonne durch Strippen (Abstreifen) mit Inertgas die einfach abtrennbaren leichtflüchtigen Nebenkomponenten weitgehend entfernt und anschließend den Acrylsäure und das Absorbens als Hauptbestandteile sowie niedere Aldehyde und gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid als Nebenbestandteile enthaltenden Flüssigkeitsablauf der Desorptionskolonne zur Abtrennung von Roh-Acrylsäure über Kopf in einer Rektifikationskolonne rektifikativ behandelt.

Die EP-B 102 642, die GB-PS 1 346 737 und die DE-B 22 07 184 betreffen die rektifikative Abtrennung von Rein-(Meth)acrylsäure aus Roh-(Meth)acrylsäure, die dadurch begünstigt wird, daß man der Roh-(Meth)acrylsäure Verbindungen zusetzt, die eine -NH₂-Gruppe aufweisen. Die primären Amine binden die als Verunreinigungen enthaltenen Aldehyde in hohem Ausmaß un-

ter Ausbildung hochsiedender Verbindungen, von denen Rein-(Meth)acrylsäure z. B. über Kopf in einer Rektifikationskolonne in hoher Reinheit abgetrennt werden kann.

Nachteilig an allen rektifikativen Trennverfahren, bei denen (Meth)acrylsäure oberhalb der Stelle, bei der das die (Meth)acrylsäure enthaltende Gemisch in die Rektifikationskolonne eintritt, aus der Rektifikationskolonne entnommen wird, ist, daß sich während der rektifikativen Abtrennung, auch bei Mitverwendung von Polymerisationsinhibitoren wie Luft, Hydrochinon, Hydrochinonmethylether, Paranitrosophenol, Paramethoxyphenol und/oder Phenothiazin, die Rektifikationsvorrichtungen (insbesondere die Verdampferoberfläche) relativ rasch mit Belag bedecken, weshalb die üblicherweise kontinuierlich durchgeführte Rektifikation vom Zeit zu Zeit zum Zwecke der Entfernung der Belagsbildung unterbrochen werden muß. Dies ist auch dann der Fall, wenn das die (Meth)acrylsäure enthaltende Ausgangsgemisch keine niederen Aldehyde umfaßt. Ein Beisein letzterer verstärkt jedoch in der Regel die Belagsbildung.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein neues Verfahren der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure enthaltenden Gemisch, bei dem die (Meth)acrylsäure oberhalb der Stelle, bei der das die (Meth)acrylsäure enthaltende Flüssigkeitsgemisch in die Rektifikationskolonne eintritt, aus der Rektifikationskolonne entnommen wird, zur Verfügung zu stellen, bei dem die Belagsbildung auf den Rektifikationsvorrichtungen (insbesondere auf der Verdampferoberfläche) reduziert ist.

Demgemäß wurde ein Verfahren der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure enthaltenden Gemisch, bei dem die (Meth)acrylsäure oberhalb der Stelle, bei der das die (Meth)acrylsäure enthaltende Flüssigkeitsgemisch in die Rektifikationskolonne eintritt, aus der Rektifikationskolonne entnommen wird, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man wenigstens an einer Stelle der Rektifikationskolonne die in derselben absteigende Rücklaufflüssigkeit aus der Rektifikationskolonne heraus führt, darin enthaltene oligo- und/oder polymerisierte (Meth)acrylsäure abtrennt und anschließend die Rücklaufflüssigkeit wieder in die Rektifikationskolonne zurückführt.

Vorstehende Verfahrensweise ist das Ergebnis ausgehnter Forschungsarbeit, im Rahmen derer nachfolgende Zusammenhänge gefunden wurden.

Zunächst wurde festgestellt, daß trotz des Beiseins von Polymerisationsinhibitoren längs der Rektifikationskolonne in einem gewissen Ausmaß radikalische Oligo- und/oder Polymerisation der (Meth)acrylsäure erfolgt. Die dabei entstehenden (Meth)acrylsäureoligo- und/oder -polymerisate weisen einen im Vergleich zur (Meth)acrylsäure erhöhten Siedepunkt auf, weshalb sie sich bei Rektifikationen, bei denen die (Meth)acrylsäure oberhalb der Stelle, bei der das die (Meth)acrylsäure enthaltende Flüssigkeitsgemisch in die Rektifikationskolonne eintritt, aus der Rektifikationskolonne entnommen wird, zum Verdampfer hin anreichern.

Des weiteren wurde gefunden, daß Oligo- und/oder Polymerisate der (Meth)acrylsäure in (Meth)acrylsäure eine erhöhte molekulare und/ oder kolloidale Löslichkeit aufweisen. Da die in der Rektifikationskolonne absteigende Rücklaufflüssigkeit von der Entnahme stelle der (Meth)acrylsäure zum Verdampfer hin zunehmend an (Meth)acrylsäure verarmt, sinkt somit normalerweise

die molekulare und/oder kolloidale Löslichkeit der (Meth)acrylsäureoligo- und/oder -polymerisate in der Rücklaufflüssigkeit zum Verdampfer hin. Gleichzeitig reichern sich die (Meth)acrylsäureoligo- und/oder -polymerisate, wie vorstehend beschrieben, in dieser Richtung an und erhöhen ihren Polymerisationsgrad bis ihre Löslichkeit in der Rücklaufflüssigkeit überschritten wird und sie sich als Belag auf den Rektifikationsvorrichtungen niederschlagen und adsorptiv auf selbigen festhaften. Letzteres gilt insbesondere für die Verdampferoberfläche, auf welcher lokal infolge des Verdampfens der (Meth)acrylsäure eine besonders ausgeprägte Entreichung an (Meth)acrylsäure einhergeht.

Enthält das der Rektifikationskolonne zugeführte Einsatzgemisch Aldehyde, überlagert sich insbesondere im unteren Teil der Rektifikationskolonne aufgrund der dort vorherrschenden erhöhten Temperaturen auf die Aldehyde zurückzuführende Harzbildung, die ebenfalls zu Belagsbildung führt.

Gemäß vorstehenden Ausführungen ist leicht verständlich, daß ein Herausführen der in der Rektifikationskolonne absteigenden Rücklaufflüssigkeit an wenigstens einer Stelle (der erfindungsgemäße Verfahrens schritt kann längs der Rektifikationskolonne selbststehend mehrfach angewendet werden) der Rektifikationskolonne sowie ein sich daran anschließendes Abtrennen von in der herausgeführten Rücklaufflüssigkeit enthaltener oligo- und/oder polymerisierter (Meth)acrylsäure und ein darauffolgendes Zurückführen der gereinigten Rücklaufflüssigkeit in die Rektifikationskolonne in selbiger die Belagsbildung signifikant mindert und damit verlängerte Betriebsdauern der Rektifikationskolonne bedingt.

Zweckmäßigerweise wird man das erfindungsgemäße Verfahren in einer aus Abtriebsteil und Verstärkerteil bestehenden Rektifikationskolonne durchführen. D.h. die Einspeisung des rektifikativ aufzutrennenden Einsatzgemisches erfolgt vorzugsweise nicht im Sumpf, sondern an einer längs der Kolonne gelegenen Eintrittsstelle. Der unterhalb dieser Eintrittsstelle gelegene Teil der Rektifikationskolonne wird als Abtriebsteil und der oberhalb dieser Eintrittsstelle gelegene Teil der Rektifikationskolonne wird als Verstärkerteil bezeichnet. Mit Vorzug wird man in diesem Fall die in der Rektifikationskolonne absteigende Rücklaufflüssigkeit unmittelbar oberhalb der Eintrittsstelle des Einsatzgemisches in die Rektifikationskolonne (d. h. am unteren Ende des Verstärkungsteils der Rektifikationskolonne) aus selbiger herausführen. Die Rückführung erfolgt dann zweckmäßigerweise unmittelbar unterhalb der vorgenannten Eintrittsstelle (d. h. am oberen Ende des Abtriebsteils der Rektifikationskolonne).

Als mögliche Verfahren zum Abtrennen der oligo- und/oder polymerisierten (Meth)acrylsäure von der aus der Rektifikationskolonne herausgeführten Rücklaufflüssigkeit kommen insbesondere die Verfahren der Ultrafiltration (Nanofiltration) und/oder des Ultrazentrifugierens in Betracht. Beide genannten Verfahren sind auch im Rahmen einer rektifikativen Abtrennung von Rein-(Meth)acrylsäure aus Roh-(Meth)acrylsäure anwendbar, da sowohl die räumliche Ausdehnung als auch die Massendichte von oligo- und/oder polymerisierter (Meth)acrylsäure von der entsprechenden Eigenschaft der monomeren (Meth)acrylsäure ausreichend verschieden ist. Der Unterschied in der Massendichte fußt insbesondere auf dem erhöhten Raumbedarf der Elektronenwolke einer ungesättigten Doppelbindung (beispielsweise beträgt die Massendichte von polymerisierter Acryl-

säure bei 25°C und 1 atm 1,54 g/cm³, wohingegen unter denselben Bedingungen die Massendichte der monomeren Acrylsäure 1,05 g/cm³ beträgt; im Fall der (Meth)acrylsäure beträgt der Unterschied der Massendichten unter den genannten Bedingungen 1,45 g/cm³ zu 1,01 g/cm³; vgl. z. B. Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, fifth edition, 1992, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, S. 169 sowie D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Dritte Auflage, Springer Verlag, 1964, Band 11, Organische Verbindungen). Infolge der erhöhten Massendichte reichert sich die kolloidal gelöste oligo- und/oder polymerisierte (Meth)acrylsäure am Mantel der Ultrazentrifuge an und kann von selbigem kontinuierlich abgeschält werden. Selbstverständlich können zur Abtrennung auch chromatographische Verfahren angewendet werden. Eine andere allgemein anwendbare Trennweise besteht darin, die flüchtigen Bestandteile der entnommenen Rücklauf Flüssigkeit unter reduziertem Druck zu verdampfen und die dabei gebildete Dampfphase als solche oder nach Kondensation in die Rektifikationskolonne zurückzuführen.

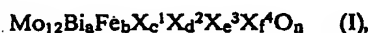
In besonders einfacher und effizienter Weise läßt sich die erfindungsgemäße Abtrennung der oligo- und/oder polymerisierten (Meth)acrylsäure aus der aus der Rektifikationskolonne herausgeführten Rücklauf Flüssigkeit dann verwirklichen, wenn das rektifikative Verfahren die Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acrylsäure siedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile sowie niedrigere Aldehyde als Nebenbestandteile enthaltenden Gemisch betrifft, wie es z. B. im Rahmen der Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus dem Reaktionsgasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation gemäß den in der DE-A 44 36 243, der DE-PS 21 36 396 und der DE-A 43 08 087 beschriebenen Verfahrensweisen auftritt. D.h. wenn das (Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acrylsäure siedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile sowie niedrigere Aldehyde als Nebenbestandteile enthaltende Einsatzgemisch für das erfindungsgemäße Verfahren z. B. aus den Reaktionsgasgemischen der katalytischen Gasphasenoxidation als Flüssigkeitsablauf einer Gegenstromabsorption mit anschließender Desorption durch Abstreifen gemäß der DE-PS 21 36 396 oder der DE-A 43 08 087 oder als Flüssigkeitsablauf einer Gegenstromabsorption mit überlagert er Rektifikation gemäß der DE-A 44 36 243 erhalten wurde. Unter hochsiedender inerte hydrophober organischer Flüssigkeit sind hier solche Flüssigkeiten zu verstehen, deren Siedepunkt bei Normaldruck (1 atm) oberhalb der Siedetemperatur der (Meth)acrylsäure liegt und in denen die Löslichkeit (Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung) von (Meth)acrylsäureoligo- und/oder -polymerisat bei 25°C und 1 atm geringer als in reiner (Meth)acrylsäure ist.

Insbesondere sind es solche hochsiedenden organischen Flüssigkeiten, die zu wenigstens 70 Gew.-% aus solchen Molekülen bestehen, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten und somit beispielsweise nicht in der Lage sind, Wasserstoffbrücken zu bilden im engeren Sinn umfaßt der Begriff hier die hochsiedenden organischen Absorptionsflüssigkeiten, die in der DE-PS 21 36 396, der DE-A 43 08 087 sowie der DE-A 44 36 243 empfohlen werden.

Dies sind im wesentlichen Flüssigkeiten, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 160°C liegt. Beispielsweise genant seien Mittelölfraktionen aus der Pa-

raffindestillation, Diphenylether, Diphenyl, oder Mischungen der vorgenannten Flüssigkeiten wie z. B. ein Gemisch aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl. Eine günstige hochsiedende hydrophobe organische Absorptionsflüssigkeit ist auch ein Gemisch, bestehend aus einer Mischung aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl, sowie, bezogen auf diese Mischung, 0,1 bis 425 Gew.-% o-Dimethylphthalat.

Im Fall der Methacrylsäure kann dabei die gasphasenkatalytische oxidative Herstellung z. B. ausgehend von Methacrolein erfolgt sein, das seinerseits durch gasphasenkatalytische Oxidation von tert.-Butanol, iso-Butan oder iso-Buten oder durch Umsetzung von Formaldehyd mit Propionaldehyd gemäß der EP-B 92 097 oder der EP-B 58 927 erhalten worden sein kann. Häufig erfolgt die gasphasenkatalytische Oxidation des tert.-Butanols, iso-Butans oder iso-Butens unter Verwendung einer katalytisch aktiven Masse der allgemeinen Formel I



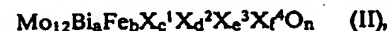
in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- X¹ Nickel und/oder Kobalt,
- X² Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
- X³ Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei, Niob und/oder Wolfram,
- X⁴ Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
- a 0,5 bis 5,
- b 0,01 bis 3,
- c 3 bis 30,
- d 0,02 bis 2,
- e 0 bis 5,
- f 0 bis 10 und
- n eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,

bei Temperaturen von 300 bis 400°C und, vom speziellen Temperaturverlauf abgesehen, ansonsten gemäß den Bedingungen der DE-A 40 23 239. Das dabei anfallende Methacrolein wird in der Regel ohne Zwischenreinigung zur Weiteroxidation verwendet. Dabei kann die gasphasenkatalytische Oxidation des Methacroleins, vom speziellen Temperaturverlauf abgesehen, gemäß den Ausführungen der DE-A 41 32 263 bei Temperaturen von 200 bis 350°C bzw. gemäß der DE-A 41 32 684 bei Temperaturen von 250 bis 400°C erfolgen.

Insbesondere können dabei die in der DE-A 40 22 212 aufgeführten Multimetalloxidkatalysatoren angewendet werden.

Im Fall von Acrylsäure kann die gasphasenkatalytische oxidative Herstellung z. B. einstufig ausgehend von Acrolein oder zweistufig ausgehend von Propylen über Acrolein erfolgt sein. Als Multimetalloxidkatalysatoren kommen dabei für die katalytische Gasphasenoxidation des Propylens insbesondere solche der allgemeinen Formel II

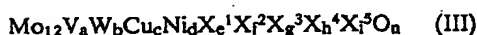


in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

- X¹ Nickel und/oder Kobalt,
- X² Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,

X^3 Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei, Niob und/oder Wolfram,
 X^4 Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
 a 0,5 bis 5,
 b 0,01 bis 3,
 c 3 bis 10,
 d 0,02 bis 2,
 e 0 bis 5,
 f 0 bis 10 und
 n eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird,

und für die katalytische Gasphasenoxidation des Acroleins insbesondere solche der allgemeinen Formel III



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

X^1 ein oder mehrere Alkalimetalle,
 X^2 ein oder mehrere Erdalkalimetalle,
 X^3 Chrom, Mangan, Cer und/oder Niob,
 X^4 Antimon und/oder Wismut,
 X^5 Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
 a 1 bis 6,
 b 0,2 bis 4,
 c 0,5 bis 6,
 d 0,2 bis 6,
 e 0 bis 2,
 f 0 bis 3,
 g 0 bis 5,
 h 0 bis 40,
 i 0 bis 40 und
 n eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird,

in Betracht. Die Reaktionsgase der ersten Oxidationsstufe werden üblicherweise ohne Zwischenreinigung der zweiten Oxidationsstufe zugeführt. Die üblicherweise angewendeten Reaktionsbedingungen können z. B. der DE-A 44 31 957 sowie der DE-A 44 31 949 entnommen werden.

In der Regel enthält ein solches, vorstehend beschriebenes, im wesentlichen aus (Meth)acrylsäure und einer höher als (Meth)acrylsäure siedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit als Hauptbestandteilen sowie niederen Aldehyden als Nebenbestandteilen bestehendes Gemisch, 5 bis 25, meist 5 bis 15 Gew.-% (Meth)acrylsäure.

Da die rektifikative Abtrennung von (Meth)acrylsäure über Kopf- oder Seitenabzug der Rektifikationskolonne vorzugsweise bei reduziertem Druck erfolgt (zweckmäßigerweise bei einem Kopfdruck ≤ 500 mbar, üblicherweise 10 bis 500 mbar, häufig 10 bis 200 mbar und vorzugsweise 10 bis 100 mbar; in entsprechender Weise betragen die Sumpftemperaturen in der Regel 100 bis 230°C) und (Meth)acrylsäureoligo- und/oder -polymerisate in den zu verwendenden hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeiten eine vergleichsweise reduzierte molekulare und/oder kolloidale Löslichkeit aufweisen, eröffnet sich im Fall der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem im wesentlichen aus (Meth)acrylsäure und einer höher als (Meth)acrylsäure siedenden inerten hydrophoben organischen Flüssigkeit als Hauptbestandteile sowie niederen Aldehyden als Nebenbestandteilen bestehen-

den Gemisch, nachfolgende einfache Möglichkeit der erfindungsgemäßen Abtrennung der oligo- und/oder polymerisierten (Meth)acrylsäure von der aus der Rektifikationskolonne herausgeführten Rücklaufflüssigkeit.

Das die rektifikativ abzutrennende (Meth)acrylsäure und die höher als (Meth)acrylsäure siedende inerte hydrophobe organische Flüssigkeit umfassende Gemisch wird dabei der aus Abtriebsteil und Verstärkerteil bestehenden Rektifikationskolonne nicht mehr unmittelbar zugeführt. Vielmehr wird das Einsatzgemisch zunächst in einen Verweilzeitbehälter geführt und erst nach einer gewissen Verweilzeit in selbigem (zweckmäßigerweise 0,1 bis 3 h) z. B. über einen unten angebrachten Ablauf der Rektifikationskolonne zugeführt (diese Zufuhrstelle definiert dann Verstärker- und Abtriebteil). Der Verweilzeitbehälter wird darüber hinaus, z. B. durch Aufsetzen eines Brüdenrohres, mit dem Verstärkerteil der Rektifikationskolonne (normalerweise unmittelbar oberhalb der untersten theoretischen Trennstufe des Verstärkerteils) verbunden, was im zwischen geschalteten Verweilzeitbehälter einen entsprechenden Unterdruck erzeugt. Zum Beispiel durch Einbau eines Sammelbodens am unteren Ende des Verstärkerteils der Rektifikationskolonne wird der direkte Abstieg der Rücklaufflüssigkeit aus dem Verstärkerteil der Rektifikationskolonne in den Abtriebsteil der Rektifikationskolonne im wesentlichen unterbunden, die Rücklaufflüssigkeit aus der Rektifikationskolonne herausgeführt und, zweckmäßigerweise über eine getauchte Zuführung, dem Verweilzeitbehälter zugeführt. Ferner wird der Verweilzeitbehälter zweckmäßig so beheizt, daß das darin enthaltene Flüssigkeitsgemisch am Sieden gehalten wird.

D. h. der Verweilzeitbehälter hat die Funktion eines Verdampfers, wobei der (Meth)acrylsäure angereichert aufweisende Dampf dem Verstärkerteil der Rektifikationskolonne und die (Meth)acrylsäure entreichert aufweisende Sumpfflüssigkeit dem Abtriebsteil der Rektifikationskolonne zugeführt wird. Entsprechend kann der Verweilzeitbehälter beispielsweise als Verdampfer mit Selbstumlauf, als Verdampfer mit Zwangsumlauf, als Entspannungsverdampfer, als Dünnschichtverdampfer (Sambay- oder Luva-Verdampfer) oder als Fallfilmverdampfer ausgelegt sein. Selbstverständlich kann der "Verweilzeit-Verdampfer" ein- oder mehrstufig ausgeführt sein.

Die in der aus der Rektifikationskolonne herausgeführten Rücklaufflüssigkeit in solubilisierter Form angereichert enthaltenen (Meth)acrylsäureoligo- und/oder -polymerisate scheiden sich dabei aus der das hochsiedende hydrophobe organische Lösungsmittel angereichert enthaltenden Sumpfflüssigkeit des "Verweilzeit-Verdampfers" in signifikanten Mengen ab, so daß der dem Abtriebsteil der Rektifikationskolonne zugeführte Ablauf des "Verweilzeit-Verdampfers" eine an (Meth)acrylsäureoligo- und/oder -polymerisaten entreicherte Rücklaufflüssigkeit des Verstärkerteils der Rektifikationskolonne umfaßt, was die Belagsbildung im Abtriebsteil der Rektifikationskolonne signifikant mindert und damit eine verlängerte Betriebsdauer derselben ermöglicht. Selbstverständlich ist von Zeit zu Zeit auch eine Entfernung der im "Verweilzeit-Verdampfer" auftretenden Belagsbildung erforderlich. Durch Umschaltung auf einen anderen "Verweilzeit-Verdampfer" kann der Betrieb der Rektifikationskolonne jedoch aufrechterhalten werden.

Eine gewisse Belagsminderung im Abtriebsteil der Rektifikationskolonne wird auch dadurch bedingt, daß

der aus dem "Verweilzeit-Verdampfer" in den Verstärkerteil der Rektifikationskolonne überführte Brüden-
dampf die vergleichbare Siedepunkte wie (Meth)acryl-
säure aufweisenden niederen Aldehyde ebenfalls ange-
reichert enthält, was eine Verharzung derselben im Ab-
triebsteil mindert. Die darauf fußende Minderung an
Belagsbildung ist jedoch weniger ausgeprägt.

Selbstverständlich wird das erfindungsgemäße Ver-
fahren im Beisein an sich üblicher Mengen von an sich
üblichen Polymerisationsinhibitoren durchgeführt. Vor-
zugsweise wird Phenothiazin als Polymerisationsinhibi-
tor angewendet. Normalerweise werden die Polymeri-
sationsinhibitoren auf die (Meth)acrylsäuremenge (Ge-
wicht) bezogen in Mengen von 50 bis 1000 ppm einge-
setzt. Ferner ist es aufgrund der die Polymerisation von
(Meth)acrylsäure inhibierenden Wirkung von Luftsauer-
stoff vorteilhaft, die Rektifikationskolonne luftdurch-
strömt zu betreiben.

Als Rektifikationskolonne kommen alle gängigen Ty-
pen in Betracht. D.h. die Rektifikationskolonne kann
z. B. eine Boden-, Füllkörper- oder Packungskolonne
sein. Vorzugsweise werden Bodenkolonnen angewen-
det. Beispielsweise zu nennen sind Ventil-, Glocken-, Tun-
nel-, Sieb- und Dualflow-Bodenkolonnen. Vorzugsweise
werden Glockenböden angewendet. Die Trennlinie zwi-
schen Verstärkerteil und Abtriebsteil der Rektifikations-
kolonne verläuft zweckmäßig etwa am Ende des ersten
Drittels der Strecke zwischen unterster und höchstgele-
gener theoretischer Trennstufe.

Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Ver-
fahren auch mit anderen Verfahren des Standes der
Technik zur Unterdrückung von Belagsbildung gekop-
pelt angewendet werden.

Beispiele

(Es wurde in Anwesenheit von 200 ppm (bezogen auf
das Gewicht der Acrylsäure) Phenothiazin als Polymeri-
sationsinhibitor gearbeitet).

a) Durch katalytische Gasphasenoxidation von
Acrolein gemäß Beispiel B1 der DE-A 43 02 991
wurde ein Acrylsäure enthaltendes Reaktionsgas-
gemisch erzeugt. 2,1 Nm³/l dieses Reaktionsgas-
gemisches wurden in einem Gaskühler durch Ein-
spritzen eines Kühlmittelgemisches aus
57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphe-
nyl und 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat auf 170°C
geköhlt.

Anschließend wurde in einem Abscheider der flüssig
gebliebene Anteil des Kühlmittels von der aus Reak-
tionsgas und verdampftem Kühlmittel bestehenden
Gasphase abgetrennt. Die eine Temperatur von 170°C
aufweisende Gasphase wurde unterhalb des ersten Bo-
dens in eine Glockenbodenkolonne mit 27 Böden eines
Durchmessers von 80 mm geleitet und dem Gegen-
strom von 3 l/h des gleichfalls aus 57,4 Gew.-% Diphe-
nylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl und 20 Gew.-% o-Di-
methylphthalat zusammengesetzten, am Kolonnenkopf
mit einer Temperatur von 45°C aufgegebenen, Absorp-
tionsmittels ausgesetzt. Der Ablauf der Absorptionsko-
lonne wurde in einem Wärmetauscher indirekt auf
105°C erwärmt und auf den Kopf einer Desorptionsko-
lonne gegeben, die als Glockenbodenkolonne mit 20
Böden ausgeführt war. In der Desorptionskolonne wur-
den im Vergleich zu Acrylsäure leichtsiedende Kompo-
nenten wie Essigsäure durch Strippen mit Stickstoff

(400 l/h, Gegenstrom) weitgehend aus dem ansonsten
Acrylsäure/niedere Aldehyde/Absorptionsmittel ent-
haltenden Gemisch entfernt. Der Ablauf der Desorp-
tionskolonne bestand aus

5 84,5 Gew.-% Absorptionsmittel,

15 Gew.-% Acrylsäure und

insbesondere niederen Aldehyden als Nebenkomponen-
ten.

Er wurde mit einer Temperatur von 25°C in einer
Menge von 3 l/h zwischen dem fünften und sechsten
Boden (vom Verdampfer aus betrachtet) in eine 20
Glockenböden umfassende, luftdurchströmte, Rekti-
fikationskolonne (Durchmesser der Kolonne: 80 mm) ge-
leitet. Die Rektifikationskolonne wurde mit einer
15 Sumpftemperatur von 160°C und einem Sumpfdruck
von 130 mbar sowie einem Kopfdruck von 80 mbar be-
trieben.

Zwischen dem fünfzehnten und sechzehnten Boden
(vom Verdampfer aus betrachtet) wurden über Seiten-
abzug pro Stunde 60 ml Acrylsäure in einer Reinheit
von 99,3 Gew.-% kontinuierlich entnommen. Das
dampförmige Kopfprodukt wurde kondensiert, mit
Polymerisationsinhibitor versetzt und bis auf eine Ent-
nahmemenge von 5 ml/h oberhalb des obersten Glok-
kenbodens wieder in die Rektifikationskolonne zurück-
geführt.

Nach einer Betriebsdauer von 165 h mußte der Be-
trieb der Rektifikationskolonne infolge zu starker Be-
lagsbildung im Abtriebsteil der Rektifikationskolonne
unterbrochen werden.

b) Wie a), der Ablauf der Desorptionskolonne wur-
de jedoch zunächst in einen einen Volumeninhalt
von 500 ml aufweisenden beheizbaren Rundkolben
geführt, in selbigem auf eine Temperatur von
150°C erwärmt und bei einer Verweilzeit von
50,5 h und einem Arbeitsvolumen von 250 ml über
einen unteren Ablauf des Rundkolbens zwischen
dem fünften und sechsten Boden (vom Verdampfer
aus betrachtet) der Rektifikationskolonne zuge-
führt. Nach einer Betriebsdauer von 167 h mußte
der Betrieb der Rektifikationskolonne abgebro-
chen werden. Auf der Innenfläche des Verweilzeit-
Rundkolbens war im wesentlichen keine Belagsbil-
dung festzustellen.

c) Wie b), der Verweilzeit-Rundkolben wurde je-
doch über ein Brüdenrohr unmittelbar oberhalb
des untersten Glockenbodens des Verstärkerteils
mit dem Verstärkerteil der Rektifikationskolonne
verbunden. Die Betriebsdauer der Rektifikations-
kolonne bis zum erforderlichen Abbruch verlän-
gerte sich auf 276 h. Auf der Innenfläche des Ver-
weilzeit-Rundkolbens trat mäßige Belagsbildung
auf.

d) Wie c), der Abstieg der Rücklaufflüssigkeit vom
Verstärkerteil der Rektifikationskolonne in den
Abtriebsteil der Rektifikationskolonne wurde je-
doch dadurch unterbunden, daß der unterste Boden
des Verstärkerteils als Sammelboden gestaltet wur-
de, von dem die Rücklaufflüssigkeit über eine ge-
tauchte Zuführung in den Verweilzeit-Rundkolben
geführt wurde.

Auch nach einer Betriebsdauer von 820 h war noch
kein Abbruch des Betriebs der Rektifikationskolonne
erforderlich. Auf der Innenfläche des Verweilzeit-Rund-
kolbens trat starke Belagsbildung auf.

Der Gehalt an Acrylsäure im Verweilzeit-Rundkol-

ben betrug im stationären Zustand, bezogen auf das Gewicht der darin enthaltenen Flüssigkeit, 5 Gew.-%.

Patentanspruch

Verfahren der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem (Meth)acrylsäure enthaltenden Gemisch, bei dem die (Meth)acrylsäure oberhalb der Stelle, bei der das die (Meth)acrylsäure enthaltende Flüssigkeitsgemisch in die Rektifikationskolonne eintritt, aus der Rektifikationskolonne entnommen wird, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens an einer Stelle der Rektifikationskolonne die in derselben absteigende Rücklaufflüssigkeit aus der Rektifikationskolonne herausführt, darin enthaltene oligo- und/oder polymerisierte (Meth)acrylsäure abtrennt und anschließend die Rücklaufflüssigkeit wieder in die Rektifikationskolonne zurückführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65